Ueber die

Gewinnung von Tetrathionaten

aus Wackenroder's Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

eingereicht von

Friedrich Henkel
aus Tomaszow (Russ.-Polen).

Erlangen, 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber die

Gewinnung von Tetrathionaten

aus Wackenroder's Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

eingereicht von

Friedrich Henkel
aus Tomaszow (Russ.-Polen).

Erlangen, 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0164

Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, wurde im hiesigen Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Theodor Curtius ausgeführt. Ich freue mich, an dieser Stelle dem innigsten Gefühle des Dankes Ausdruck verleihen zu können, zu dem mich die unermüdliche Unterstützung und die vielfache Anregung meines verehrten Lehrers, Herrn Privatdozenten Dr. Theodor Curtius, für immer verpflichten.

Wackenroder[1]) erhielt 1846 durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässerige schweflige Säure unter Abscheidung von sehr viel Schwefel eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche nach dem Neutralisiren mit Bariumcarbonat, das in Wasser leicht lösliche Barytsalz einer Säure von der Zusammensetzung

$$S_5O_6H_2$$

zu enthalten schien.

Er stellte für diesen Process die Gleichung auf:

$$5SO_2 + 5H_2S = S_5O_6H_2 + 4H_2O + 5S.$$

Diese „sogenannte Pentathionsäure" enthaltende Flüssigkeit wurde später von einigen anderen Forschern wie Kessler[2]), Ludwig[3]), Pfeiffer[4]), Lenoir[5]), Fordos u. Gélis[6]), Sobrero u. Selmi[7]), Stingl u. Morawski[8]) dargestellt und untersucht. Obwohl man weder die Säure selbst in Folge ihrer grossen Zersetzlichkeit in freiem Zustande darstellen konnte, noch durch Neutralisiren derselben Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten vermochte, glaubten die genannten Forscher auf Grund einiger Unter-

---

1) Arch. d. Pharm. 47, 272–288.
2) Annal. d. Phys. u. Chem. 74, 257.
3) Arch. d. Pharm. (2) 85, 9.
4) Arch. d. Pharm. I. (3) 14, 334.
5) Annal. d. Chem u. Pharm. 62, 253.
6) Annal. chim. phys. (3) 22, 66.
7) Daselbst (3) 28, 210.
8) Journ. f. prakt. Chem. 20, 76–105.

schiede, welche diese Säure gegenüber den schon bekannten Polythionsäuren, der Trithionsäure und besonders der Tetrathionsäure zeigte, bestätigen zu müssen, dass die Wackenroder'sche Lösung eine Pentathionsäure von der Zusammensetzung

$$S_5O_6H_2$$

in mehr oder weniger reinem Zustande enthielte. Diese Untersuchungen über Pentathionsäure erhielten ganz neues Licht, als Spring[1]) 1879 eine Abhandlung „Ueber die Nichtexistenz der Pentathionsäure" veröffentlichte. Spring gelangte auf Grund zahlreicher eigener Beobachtungen einerseits, und kritischer Untersuchung der genannten älteren Arbeiten andererseits zu dem Resultate, dass die sogenannte Wackenroder'sche Lösung aus einer Auflösung von mehr oder weniger Schwefel in Tetrathionsäure bestehe.

Diese Beobachtung Springs regte einige andere Forscher, wie Takamatsu und Smith[2]), und Kessler, von denen letzterer sich bereits früher mit der Darstellung von Pentathionsäure beschäftigt hatte, zu neuen Untersuchungen über denselben Gegenstand an. Dieselben glaubten die Existenz der Pentathionsäure aufrecht erhalten zu müssen, worauf Spring[3]) eine zweite Abhandlung erscheinen liess, in welcher er einerseits seine Gegner zu widerlegen suchte, andererseits noch einmal eine kritische Zusammenfassung der von den verschiedenen Forschern als pentathionsaure Salze analysirten Verbindungen widergab. Spring fand, dass unter den fünfzig Analysen, welche seit dem Jahre 1846 von Verbindungen der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäure ausgeführt worden sind, nur zwei die Zusammensetzung einer Pentathionsäure ergaben, während das Mittel aller Analysen nur ein Verhältniss von

$$H_2 : S = 2 : 4{,}506$$

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 199, 97.

2) Chem. Soc. 1882, 162—167.

3) Annal. d. Chem. u. Pharm. 213, 329 – 363.

an Stelle des erwarteten von

2 : 5

erkennen liess. Nie hatte man ein pentathionsaures Salz darzustellen vermocht, welches durch Umkrystallisiren seine Zusammensetzung nicht verändert hätte. Und Spring bemerkt mit Recht, dass ein Körper, der keine Salze bilden könne, auch keine Säure im chemischen Sinne sei, da man zwar Salze mancherlei Art, deren Säure im freien Zustande nicht existirt, kenne, aber keine Säure, von welcher es nicht auch ein Salz von constanter Zusammensetzung gebe.

Die Ansicht Springs, dass Wackenroders Lösung nur eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäure in wechselndem Verhältniss bilde, wurde weiterhin 1881 durch Curtius[1]) bestätigt, welcher die ältesten Versuche von Wackenroder zunächst noch einmal wiederholte. Wackenroder hat bekanntlich die Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Säure dadurch zu ermitteln versucht, dass er dieselbe mit Bariumcarbonat neutralisirte und in der von schwerlöslichen Barytsalzen und Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit, welche den gesuchten pentathionsauren Baryt enthalten musste, das Verhältniss von

Ba : S

bestimmte, indem er ein bestimmtes Volum des Filtrates oxydirte und einerseits den spontan entstandenen schwefelsauren Baryt bestimmte, andererseits die noch vorhandene Schwefelsäure an Barium band. Wackenroder erhielt so Zahlen, welche in zwei Versuchen das Verhältniss von

Ba : S = 1 : 4,1 resp. 4,2

ergaben, in einem Versuche dagegen sogar das Verhältniss

1 : 5,2.

Curtius fand nun bei der Wiederholung dieser Versuche, dass, wenn man die in der Kälte mit Bariumcarbonat neutralisirte Wackenroder'sche Lösung sofort nach dem Fil-

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 24, 225—239.

triren durch Chlor in alkalischer Lösung oxydire, dieselbe jedesmal genau das Verhältniss von

$$Ba : S = 1 : 4$$

ergebe, also nur Tetrathionsäure enthalten könne, dass die filtrirte neutrale Salzlösung dagegen, falls man die Oxydationsversuche erst nach einiger Zeit oder nach Erwärmen der Flüssigkeit anstelle, sehr schnell ihre Zusammensetzung ändere, indem ein Theil der Basis neben Schwefel ausgeschieden werde. Die in der Kälte aufbewahrte, unmittelbar nach dem Neutralisiren genau die Zusammensetzung der Tetrathionsäure zeigende Flüssigkeit ergab nach zwei Wochen ein Verhältniss von

$$Ba : S = 1 : 4{,}3$$

nach dreieinhalb Wochen wie

$$1 : 5{,}0$$

nach sechs Wochen wie

$$1 : 7{,}1.$$

Curtius gelang es indessen damals nicht aus der neutralisirten Wackenroder'schen Lösung, welche zweifellos Tetrathionsäure enthalten musste, eine Beobachtung, welche nachträglich noch einmal von W. Smith u. T. Takamatsu[1]) sowohl durch Neutralisiren mit Bariumcarbonat als mit verdünntem Kali bestätigt wurde, ein krystallisirtes Salz der Tetrathionsäure zu erhalten.

Die Lösung zersetzte sich nicht nur beim Eindampfen auf dem Wasserbade, sondern auch beim Concentriren im Vacuum vollständig. Als man die Lösung mit Alkohol versetzte, wurde nach längerem Stehen eine mit Schwefel untermengte krystallinische Ausscheidung erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren unzweifelhaft aus unterschwefligsaurem Baryt bestand. Deshalb wurden Versuche angestellt, ob nicht saure Salze dieser in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Tetrathionsäure grössere Beständigkeit besässen, zumal da saure Salze auch von der synthetisch aus unter-

1) Chem. Soc. 1882, 162—167.

schwefligsauren Salzen und Jod erhaltenen Säure noch nicht dargestellt worden waren. Diese Versuche schienen vollen Erfolg zu versprechen. Curtius versetzte das vollkommen neutralisirte Filtrat mit einem gleichen Volum der ursprünglichen Flüssigkeit und fand, dass die Lösung ohne beträchtliche weitere Veränderung zu erleiden, anfangs bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade, und schliesslich im Vacuum sich soweit concentriren liess, dass die ganze Flüssigkeitsmenge krystallinisch erstarrte. So wurden Zink, Didym und Mangansalz erhalten, welche sich unverändert aufbewahren liessen, aber schon bei 100° unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zersetzten. Curtius brach diese Arbeiten ab, ohne die Salze analysirt zu haben.

Auch W. Lewes[1]) hatte durch halbe Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung Salze der in ihr enthaltenen Polythionsäure darzustellen versucht, indessen verfuhr er nicht in der Weise, dass er zunächst die Wackenroder'sche Lösung vollständig neutralisirte und hierauf erst ein gleiches Volum der sauren Flüssigkeit zusetzte, sondern er neutralisirte dieselbe unmittelbar nur zur Hälfte mit Barytwasser und concentrirte sie hierauf über Schwefelsäure im Vacuum. Nach 18 Tagen erfolgte eine Krystallisation von tetrathionsaurem Baryt in feinen, nadelförmigen Krystallen. Die Mutterlauge setzte nach wenigen Tagen dünne, quadratische Platten, gemischt mit wenigen rectangulären Krystallen ab, welche nach der Analyse ein Gemenge von Tetra- und Pentathionat waren; eine dritte Krystallisation ergab endlich kleine, längliche, rechtwinklige Krystalle, deren Analyse sehr nahe mit der Formel

$$BaS_5O_6 + 3\ H_2O$$

übereinkam. Dieses Salz zersetzte sich in trocknem Zustande wenig unter 100° C. in Bariumsulfat, schweflige Säure, Schwefel und Wasser. In Wasser löste es sich leicht auf

1) Chem. Soc. 1881, 68—76.

und konnte in nicht zu concentrirten Lösungen ohne Zersetzung gekocht werden.

Durch halbe Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge, wurden ganz analoge Resultate erzielt. Im Vacuum über Schwefelsäure schied sich zuerst tetrathionsaures Kali aus; die zweite Krystallisation ergab neben tetrathionsaurem Kali ein Salz von der Formel

$$K_2S_5O_6 + 2\ H_2O;$$

die dritte Krystallisation lieferte ein solches von der Zusammensetzung

$$K_2S_5O_6 + H_2O.$$

Sogar das wasserfreie Salz

$$K_2S_5O_6$$

wurde auf demselben Wege erhalten, bisweilen gemengt mit dem Salze mit 1 Molecül Wasser.

Die festen Kalisalze erleiden noch unter 100° C. die gleiche Zersetzung wie die Barytsalze, und können ebensowenig wie diese aus wässeriger Lösung umkrystallisirt werden, weil sie bei einer gewissen Concentration unter Ausscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergehen. Die Lösungen der beschriebenen Salze schieden mit concentrirten Alkalien augenblicklich Schwefel ab.

Später untersuchte V. Lewes[1]) auch die Zersetzungserscheinungen, welche die nach obiger Methode durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Salze gaben, wenn man sie mit Kaliumamalgam oder mit Schwefelwasserstoff behandelte. Das Kaliumtetrathionat ging nach der Gleichung

$$K_2S_4O_6 + K_2 = 2\ K_2S_2O_3$$

in unterschwefligsaures Salz über. Derselbe Zerfall wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung erzielt. Bei der Einwirkung von Kaliumamalgam auf die Lösung der erwähnten Pentathionate wurden letztere zunächst unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionat, dann ebenfalls in Thiosulfat übergeführt.

1) Chem. Soc. 1882, 300 – 305.

S. Shaw[1]) wiederholte, nachdem Spring die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass das Verfahren keine Pentathionate, sondern nur mit Schwefel verunreinigte Tetrathionate lieferte, auf Veranlassung Roscoe's die Lewes'schen Versuche noch einmal. Eine mit Normalkalilauge zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung wurde erst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Nach acht Tagen bildeten sich wasserhelle Krystalle von wasserfreiem, tetrathionsaurem Kali. Der folgenden Krystallisation waren Krystalle anderer Form beigemischt, welche sich im Wasser mit neutraler Reaction lösten und mit kaustischem Natron versetzt Schwefel ausschieden. In der sechsten Krystallisation waren diese Krystalle so zahlreich, dass eine zur Analyse genügende Menge ausgewählt werden konnte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$K_2S_5O_6 + H_2O.$$

Die Krystalle waren farblos und durchsichtig, während bei Gelegenheit anderer Darstellungen die Lösungen sich trübten und die Krystalle dann ebenfalls trüb ausfielen. Baker fand, dass diese Kalisalze der Tetrathionsäure wie der Pentathionsäure dem rhombischen Systeme angehören, doch waren die ersteren hamëdrisch, die anderen holoëdrisch ausgebildet.

Nach diesen Resultaten, welche Lewes und Shaw durch fractionirte Krystallisation der halbneutralisirten Wackenroder'schen Lösung erzielt hatten, schien es von ganz besonderem Interesse zu sein, auch die Salze genauer zu untersuchen, welche Curtius ebenfalls aus halbneutralisirter Wackenroder'scher Flüssigkeit erhalten hatte, zumal da das von Curtius erhaltene Product nach den ersten oberflächlichen Beobachtungen vollkommen einheitlicher Natur zu sein schien.

Es ist nämlich absolut nicht einzusehen, weshalb die nach der Methode von Lewes und von Curtius halb

1) Chem. Soc. 1883, 351—355.

neutralisirten Lösungen gänzlich verschiedene Verbindungen enthalten sollten.

Mit Sicherheit ist nachgewiesen, dass die Wackenroder'sche Flüssigkeit — wir wollen jetzt annehmen, dass dieselbe wirklich aus Pentathionsäure bestünde — durch vollständiges Neutralisiren in Schwefel und Tetrathionat zerfällt. Bringt man zu dem letzteren ein gleiches Volum Pentathionsäure, so ist damit doch offenbar ganz dasselbe erreicht, als wenn Pentathionsäure direct nur zur Hälfte neutralisirt wird, denn der Theil Säure, welcher neutralisirt wird, muss zunächst unter Abscheidung von Schwefel in tetrathionsaures Salz übergehen. In beiden Fällen resultirt also im Entstehungsmoment wenigstens eine Mischung von freier Pentathionsäure mit tetrathionsaurem Salz. Wie die freie Säure und das neutrale Salz sich dann weiter untereinander ausgleichen resp. umsetzen, kann eventuell zwar sehr mannigfaltig sein, in beiden Fällen muss aber, da die Factoren die gleichen sind, die Ausgleichung jedenfalls zu denselben Producten führen. Meines Erachtens nach mussten sich deshalb aus der nach Curtius halbneutralisirten Wackenroder'schen Lösung dieselben Salze durch Concentration gewinnen lassen, welche Lewes aus der nach seiner Methode halbneutralisirten Flüssigkeit isolirt hat. —

Vor einiger Zeit veranlasste mich Herr Dr. Curtius, die von ihm abgebrochene Untersuchung wieder aufzunehmen, um vor allen Dingen festzustellen, ob die von ihm erhaltenen Salze wirklich einheitliche Producte seien, und welche Formel ihrer Zusammensetzung entspräche. Da Curtius beobachtet hatte, dass diese Salze bei ihrer freiwilligen Zersetzung neben Schwefel und Schwefeldioxyd auch Schwefelwasserstoff abspalteten, eine Eigenschaft, die man bei den polythionsauren Salzen durch Erhitzen bis dahin niemals bemerkt hatte, so lag die Vermuthung nahe, ob nicht etwa die aus Wackenroders Lösung dargestellten Tetrathionate in ihrer Constitution von den auf synthetischem Wege erhaltenen verschieden sein könnten. Grund zu dieser

Vermuthung war ferner dadurch gegeben, dass die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung eine ungemein grössere Zersetzlichkeit zu besitzen schien, als man an der Lösung synthetisch erhaltener Tetrathionate bisher beobachtet hatte.

Die von mir angestellten Versuche haben nun zu folgenden Resultaten geführt.

I. Die mit Bariumcarbonat vollkommen neutralisirte Wackenroder'sche Lösung besteht aus reinem tetrathionsaurem Baryt, und zwar gelingt es den tetrathionsaurem Baryt unter besonderen Vorsichtsmassregeln aus dieser Lösung mit abs. Alkohol vollständig rein und frei von jeder Beimengung auszufällen.

Das Product hat die Zusammensetzung

$$Ba\,S_4\,O_6 + 2\,H_2O$$

und ist mit dem aus unterschweflichsaurem Baryt und Jod synthetisch erhaltenen Salz nicht, wie vermuthet wurde, isomer, sondern identisch.

II. Versetzt man die mit irgend einer Base neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit dem gleichen Volum der ursprünglichen Flüssigkeit, so besteht das Filtrat aus einer Auflösung von saurem tetrathionsaurem Salz, aus welcher die betreffenden Salze entweder durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol und Aether als vollkommen einheitliche Producte gewonnen werden.

Diese bis dahin unbekannten sauren tetrathionsauren Salze sind viel beständiger als die neutralen Tetrathionate.

Das saure tetrathionsaure Zink,- Mangan- und Kupfersalz wurde untersucht. Es sind gut krystallisirte Substanzen von saurer Reaction, welche sich von den neutralen Salzen der Tetrathionsäure dadurch unterscheiden, dass sie im abs. Alkohol leicht löslich sind. Die sauren tetrathionsauren Salze zeigen sämmtlich die folgenden Reactionen, welche Lewes[1]) für die von ihm aus der

1) loc. cit. cfr. pag. 9.

halbneutralisirten Wackenroder'schen Flüssigkeit erhaltenen, krystallisirten pentathionsauren Barium- und Kaliumsalze angegeben hat. Sie zersetzen sich wenig unter 100° C. in Sulfat, Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser. Sie können bis zu einer gewissen Concentration, ohne irgend welche Zersetzung zu erleiden, direct eingekocht werden. Mit concentrirten Alkali versetzt, scheiden sie augenblicklich Schwefel ab. Die reinen trocknen Salze entwickeln indessen beim Erhitzen keinen Schwefelwasserstoff, wie Curtius früher beobachtet zu haben glaubte.

Darstellung von tetrathionsaurem Baryt aus Wackenroder's Lösung.

Wackenroder's Lösung wurde in möglichst concentrirtem Zustande bereitet. Man leitet zu diesem Zweck so lange Schwefelwasserstoff in eine bei 0° gesättigte, wässerige schweflige Säure, bis die letztere sich durch den Geruch nicht mehr bemerkbar macht. Durch mehrmaliges, abwechselndes Einleiten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff steigt der Gehalt an Polythionsäure in der Flüssigkeit sehr beträchtlich. Die Lösung wird durch ein doppeltes Papierfilter filtrirt, hierdurch von der Hauptmenge an ausgeschiedenem Schwefel befreit, und am besten im Keller aufbewahrt.

In der Flüssigkeit bleibt bekanntlich eine grosse Menge eines sehr eigenthümlichen Schwefels suspendirt, welcher sich weder absetzt, noch abfiltriren lässt. Ich habe durch vergleichende Experimente gefunden, dass dieser Schwefel beim Kochen der Flüssigkeit mit Wasserdämpfen ausserordentlich viel flüchtiger ist, als im Wasser suspendirte Schwefelblumen. Er ertheilt den Dämpfen einen höchst penetranten Geruch.

Die so bereitete stark saure Lösung enthält stets sehr kleine Mengen von Schwefelsäure.

Zunächst wurden die Bedingungen festgestellt, welche man beobachten muss, um Wackenroder's Lösung durch

Neutralisiren mit Sicherheit in reines Tetrathionat überzuführen. Als Neutralisationsmittel wurde reines Bariumcarbonat gewählt. Curtius[1]) gibt an, dass es am besten sei, die ganze Operation des Neutralisirens bei 0° vorzunehmen. Ich habe indessen gefunden, dass eine Temperaturerhöhung auf 20—30° eher vortheilhaft, als schädlich ist, indem es sich nur darum handelt, eine genügende Menge von Basis zuzusetzen. Am besten verfährt man in der Weise, dass man die Lösung mit einem grossen Überschuss von reinem Bariumcarbonat, welches man löffelweise zusetzt, in einer geräumigen Flasche mehrere Stunden möglichst stark schüttelt. Das Filtrat ist nun vollständig klar und reagirt nicht mehr auf Lakmuspapier.

Drei Oxydationsversuche, welche mit dem aus verschiedenen Darstellungen herstammenden Filtrat nach dem genau angegebenen Verfahren von Curtius durch Chlor in alkalischer Lösung ausgeführt wurden, bestätigten die Sicherheit des angewandten Verfahrens. Dieselben ergaben übereinstimmend ein Verhällnis von Barium zu Schwefel wie 1 : 4.

I. In 25 cbc. neutralisirter Lösung wurden durch Oxydation mit Chlor unmittelbar erhalten:

0,622 gr Ba SO_4, entsprechend 0,0854 gr S

im Filtrat mit Ba Cl_2 gefällt:

1,963 gr Ba SO_4, entsprechend 0,2696 gr S. —

Gefunden:

$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}15$

oder Ba : S = 1 : 4,15

II. In 50 cbc. neutraler Lösung wurde auf dieselbe Weise unmittelbar erhalten:

1,1645 gr Ba SO_4, entsprechend 0,1599 gr S

im Filtrat mit Ba Cl_2 gefällt:

3, 504 gr Ba SO_4, entsprechend 0,4812 gr S.

Gefunden:

$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}009$

oder Ba : S = 1 : 4,009

1) Loc. cit.

III. In 50 cbc. neutraler Lösung wurden auf dieselbe Weise unmittelbar erhalten:

1,1665 gr Ba SO_4, entsprechend 0,1602 gr S

im Filtrat wurden mit Ba Cl_2 gefällt:

3,6158 gr Ba SO_4, entsprechend 0,4966 gr S

Gefunden:

$S_1 : S_2 = 1 : 3,1$

oder Ba : S = 1 : 4,1

Versetzt man dagegen die Wackenroder'sche Lösung nur so weit mit Bariumcarbonat, als man oberflächlich Kohlendioxyd entweichen sieht, ohne die Masse besonders durchzuschütteln, so findet man, dass das noch schwach sauer reagirende Filtrat nicht aus reinem Tetrathionat besteht. Man erhält für Schwefel eine wesentlich grössere Zahl als 4. Bekanntlich ist dieser Umstand der Grund dafür gewesen, dass Wackenroder bei seinen ersten Versuchen annahm, die von ihm dargestellte Lösung enthalte eine schwefelreichere Säure.

I. 20 cbc. oberflächlich neutralisirte Lösung geben nach der Oxydation spontan:

0, 2947 gr Ba SO_4, entsprechend 0,0405 gr S

und im Filtrat durch Fällen mit Ba Cl_2 erhalten:

1,091 gr Ba SO_4, entsprechend 0,1498 gr S. —

Gefunden:

$S_1 : S_2 = 1 : 3,7$

oder Ba : S = 1 : 4,7

II. 25 cbc. ebenso neutralisirte Lösung gaben nach der Oxydation spontan:

0,708 gr Ba SO_4, entsprechend 0, 0972 gr S

und im Filtrate durch Fällen mit Ba Cl_2:

2,562 gr Ba SO_4, entsprechend 0,3518 gr S. —

Gefunden:

$S_1 : S_2 = 1 : 3,62$

oder Ba : S = 1 : 4,62.

Bekannt ist, dass sich die Wackenroder'sche Lösung in neutralem Zustande ausserordentlich rasch zersetzt und

zwar zunächst unter Bildung von Thiosulfaten; denn als Curtius dieselbe mit Alkohol versetzte, erhielt er einen Niederschlag von Bariumthiosulfat. Curtius schreibt diese Spaltung des Tetrathionsäuremolecüls dem Alkohol zu und in der That zersetzen sich, wie ich beim sauren Kupfersalz der Tetrathionsäure noch zeigen werde, tetrathionsaure Salze unter Umständen in alkoholischer Lösung sofort, während dieselben Produkte in wässeriger Lösung lange Zeit beständig sein können. Indessen erschien es doch sehr wahrscheinlich, dass die neutrale Tetrathionatlösung, falls man dieselbe sofort mit Alkohol ganz übersättigt, was Curtius nicht gethan hat, auch tetrathionsaures, und nicht unterschwefligsaures Salz ausscheiden würde. Das Experiment hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Filtrirt man die mit Bariumcarbonat vollkommen gesättigte Wackenroder'sche Lösung in einen grossen Ueberschuss von abs. Alkohol hinein, so scheidet jeder Tropfen einen weissen krystallinischen Niederschlag aus. Die ganze Menge wurde abfiltrirt, mit abs. Alkohol ausgewaschen, worin das Salz fast ganz unlöslich ist, mit möglichst wenig Wasser, in welchem es sich ausserordentlich leicht und vollkommen klar auflöste, aufgenommen und noch einmal mit absolutem Alkohol vollständig ausgefällt. Die seidenglänzende, krystallinische Masse wurde nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Teller und dann im Exsiccator getrocknet und analysirt. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung des tetrathionsaurem Barxts

$$Ba\ S_4O_6 + 2\ H_2O$$

1) 0,182 gr. gaben mit chromsauren Blei verbrannt 0,018 gr H_2O, entsprechend 0,002 gr H. —

2) 0,1715 gr gaben mit Chlor in alkalischer Lösung oxydirt spontan:
0,0995 gr. Ba SO_4, entsprechend 0,0585 Ba und 0,0136 gr S;
im Filtrat mit Ba Cl_2 gefällt:
0,3065 gr Ba SO_4, entsprechend 0,0421 gr S.

Berechnet auf $S_4\ O_6\ Ba + 2\ H_2O$			Gefunden p. c:
		p. c.	
S_4 =	128	— 32,24 S	32,47 S
O_6 =	96	— 24,18 O	23,53 O
Ba =	137	34,51 Ba	34,11 Ba
$2\ H_2O$ =	36	9,07 H_2O	9,89 H_2O
Molec. =	397	100,00 %	100,00 %

Man konnte sich auch auf qualitativem Wege schon davon überzeugen, dass das analysirte Tetrathionat durch Thiosulfat nicht verunreinigt war. Reines Tetrathionat giebt in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber einen hellgelben, sich erst nach einigem Stehen dunkel färbenden Niederschlag und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine in der Kälte noch nach 24 Stunden nicht nachdunkelnde, citronengelbe Fällung. Sind nur geringe Mengen von Thiosulfat beigemengt, so tritt bei der Fällung mit salpetersaurem Silber fast momentan Schwärzung ein und ebenso wird die gelbe Quecksilberverbindung nach wenig Augenblicken geschwärzt.

Lässt man die nach Wackenroder dargestellte, wässerige Tetrathionatlösung dagegen nur kurze Zeit nach dem Filtriren stehen und fällt dieselbe dann erst mit Alkohol vollständig aus, so besteht der seidenglänzende Niederschlag in der That aus einem Gemisch von Bariumtetrathionat mit etwas Bariumthiosulfat. Die klare wässerige Lösung desselben zeigt fast augenblicklich Schwärzung bei der Fällung mit salpetersaurem Silber.

Durch Lösen des Gesammtniederschlages in wenig Wasser blieb der grösste Teil des beigemengten Bariumthiosulfats zurück, und aus dem Filtrat konnte durch partielle Fällung mit Alkohol der Rest dieses in letzterem fast unlöslichen Salzes entfernt werden. Die abfiltrirte Lösung wurde dann erst vollständig mit Alkohol übersättigt, und der in Wasser nun überaus leicht lösliche, krystallinische Niederschlag zeigte jetzt mit salpetersaurem Silber die gelbe beständigere Fällung und ergab dem entsprechend bei der Analyse auf reinen tetrathionsauren Baryt

$Ba\ S_4\ O_6 + 2\ H_2O$

sehr annähernd stimmende Zahlen.

0,386 gr luftrocknen Salzes gaben nach der Oxydation spontan:

0,223 gr Ba SO_4, entsprechend 0,131 gr Ba und 0,0306 gr S

im Filtrate mit Ba Cl_2 gefällt:

0, 6606 gr Ba SO_4, entsprechend 0,0907 gr S

Berechnet auf $S_4\ O_6\ Ba + 2\ H_2O$:	p. c.	Gefunden p. c.
$S_4 = 128$	— 32,24	31,42 gr S
$Ba = 137$	34,51	33,93 gr Ba

Um die Tetrathionsäure der Wackenroder'schen Lösung mit der synthetisch durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfate erhaltenen vergleichen zu können, habe ich nach der letzteren Methode tetrathionsauren Baryt dargestellt. Dieser krystallisirt bekanntlich ebenfalls mit 2 Molekülen Krystallwasser, wenn man eine wässerige Lösung mit Alkohol fällt.

Die Reinheit des auf diesem Wege erhaltenen Bariumtetrathionats wurde durch eine Barytbestimmurg controllirt:

0,523 gr lufttrocknes Salz gaben nach der Oxydation

0,305 gr Ba SO_4, entsprechend 0,1793 gr Ba.

Berechnet auf $S_4\ O_6\ Ba + 2\ H_2O$:	p. c.	Gefunden:
$Ba = 137$	— 34,51	34,28 Ba

Die nach beiden Methoden erhaltenen Salze zeigten die in Folgendem angegebenen, vollständig übereinstimmenden Eigenschaften.

Das mit Alkohol ausgefällte Product besteht aus einem silberglänzenden Gewebe, feiner, gut ausgebildeter Krystalltäfelchen, welche, wie die Betrachtung im polarisirten Lichte ergiebt, klinobasischer Natur sind und fast ausnahmslos aus Zwillingsbildungen bestehen. Die Krystalle sind schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen nahezu unlöslich; von kochendem Alkohol werden ebenfalls nur sehr geringe Mengen Substanz aufgenommen.

Beide Salze zersetzen sich zwischen 100—110°; Schwefel und schweflige Säure werden abgeschieden, und nach längerem Erhitzen besteht der Rückstand aus reinem Bariumsulfat. Die wässerige Lösung beider Körper zeigte salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilceroxydul gegenüber das beschriebene charakteristische Verhalten.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der wässerigen Lösung beim Erwärmen. Auch in dieser Beziehung verhielten sich die Substanzen vollkommen gleich.

Bekanntlich zersetzt sich die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung durch Stehen nach längerer Zeit vollständig. Dasselbe Verhalten zeigt der nach beiden Methoden gewonnene, reine, tetrathionsaure Baryt, wenn man ihn in wässeriger Lösung sich selbst überlässt. Auch im Vacuum scheidet sich aus concentrirten Salzlösungen kein reines Tetrathionat mehr aus. Ich habe aber gefunden, dass die Lösungen beider Barium-Tetrathionate in wenig Wasser im Reagensrohr über freier Flamme bis zu einem Punkte schnell eingekocht werden können, bei welchem nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeitsmenge in strahlenförmig gruppirten Nadelbüscheln krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist unveränderter, tetrathionsaurer Baryt. Sie löst sich überaus leicht und klar in Wasser auf und zeigt die angegebenen Reactionen. Ueberschreitet man aber den Augenblick, in welchem die Krystallisation beginnt, so zersetzt sich der ganze Inhalt momentan mit grosser Heftigkeit unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefeldioxyd.

Darstellung von sauren tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung.

Versetzt man die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit einem gleichen Volum der ursprünglichen Säure, filtrirt und dampft anfangs auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum ein, so erhält man an Stelle der von Lewes[1]) durch halbe Neutralisation gewonnenen zahlreichen Tetrathionate und Pentathionate ganz glatt die betreffenden sau-

ren Salze der Tetrathionsäure. Der durch Eindunsten im Vacuum erhaltene feste, krystallinische Rückstand wurde auf dem Teller abgesaugt, getrocknet und aus absolutem Alkohol durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt.

Von der Tetrathionsäure sind bisher noch keine sauren Salze dargestellt worden. Das Zink und Mangansalz wurden durch Neutralisiren von Wackenroder's Flüssigkeit mit basisch kohlensaurem Zink, resp. kohlensaurem Manganoxydul dargestellt und genau untersucht. Beide Salze zeigten übereinstimmende Eigenschaften. Das Kupfersalz verhält sich dagegen etwas abweichend. Im Allgemeinen sind die sauren Salze der Tetrathionsäure beständiger, als die neutralen. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von einander, dass die ersteren auch in kaltem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Saures tetrathionsaures Zink $(S_4O_6H)_2Zn$.

Krystallisirt wasserfrei aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln. Durch Eindunsten der wässerigen Lösung scheiden sich auf dem Objectträger fächerförmige, anisotrope Krystallbüschel aus. Das Salz ist etwas hygroscopisch; reagirt stark sauer und ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich wenig über 100°. Die concentrirte wässerige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von Kalilauge in der Kälte Schwefel aus, durch Mineralsäuren wird sie erst bei anhaltendem Kochen zersetzt. An und für sich ist dieselbe beim schnellen Eindampfen vollkommen beständig. Ueberschreitet man beim Einkochen den Punkt, an welchem die Ausscheidung beginnt, so zersetzt sich die Flüssigkeit mit grosser Heftigkeit in derselben Weise wie die neutralen Salzlösungen. Hierbei wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt, wie von Curtius[1]) angegeben worden ist.

---

1) loc. cit.

1) 0,3 gr über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben mit chromsauren Blei verbrannt:
0,0161 gr H_2O, entsprechend 0,00179 gr H.
0,5695 gr gaben nach der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung mit Natriumcarbonat gefällt und geglüht
0,0897 gr ZnO, entsprechend 0,072 gr Zn.
0,4465 gr gaben nach der Oxydation mit $BaCl_2$ gefällt
1,5998 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,2197 gr S.

2) 0,3213 gr gaben in Wasser gelöst und nach dem Ansäuren mit Natriumcarbonat gefällt:
0,0502 gr. ZnO, entsprechend 0,0402 Zn.

Berechnet auf $S_8O_{12}H_2Zn$:			Gefunden	p. c.:
		p. c.		
S_8	= 256	— 49 . 71 S	1) 49,20 S 2)	—
O_{12}	= 192	37 . 29 O	37,57 O	—
H_2	= 2	0,38 H	0,59 H	—
Zn	= 65	12,62 Zn	12,64 Zn	12,51 Zn
Molec.	515	100 . 00 %	100 . 00 %	

Saures tetrathionsaures Manganoxydul.
$(S_4O_6H)_2Mn$.

Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in zart rosenroth gefärbten Täfelchen, aus Wasser in kleinen anisotropen Nadelbüscheln; zerfliesslich mit Wasser und Alkohol. Die übrigen Eigenschaften entsprechen vollständig denjenigen des Zinksalzes.

0,3 gr gaben mit chromsaurem Blei verbrannt:
0,0151 gr H_2O, entsprechend 0,00167 gr H.
0,202 gr gaben nach der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung:
0,7385 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,1014 gr S,
und nach dem Entfernen des überschüssigen Bariums mit verd. Schwefelsäure durch Fällen mit Na_2CO_3 und Glühen:
0,0293 gr Mn_3O_4, entsprechend 0,0211 Mn.

Berechnet auf $S_8O_{12}H_2Mn$:		Gefunden p. c.:
	p. c.	
S_8 = 256	50,69 S	50,20 S
O_{12} = 192	38,03 O	38,81 O
H = 2	0,39 H	0,55 H
Mn = 55	10,89 Mn	10,44 Mn
Molec. 505	100 . 00%	100 . 00%

Ich habe auch die Kupfersalze der Wackenroder'schen Flüssigkeit durch Neutralisiren mit basischem Kupfercarbonat hergestellt. Das neutrale Salz wurde aus concentrirter wässeriger Lösung anfangs durch Alkohol als Oel abgeschieden, welch letzteres dann auf weiteren Zusatz von reinem Alkohol in prächtigen, himmelblauen Kryställchen erstarrte. Dieselben färbten sich jedoch im Vacuum sehr rasch dunkelbraun. Die wässerige Lösung des sauren Salzes zersetzt sich durch anhaltendes Kochen im Gegensatz zum sauren tetrathionsauren Zink und Mangansalz, indem die Basis in Form einer Schwefelverbindung schliesslich vollständig abgeschieden wird. Das saure Filtrat wurde darauf mit Barytwasser versetzt und überschüssiges Barium durch Einleiten von Kohlendioxyd in die heisse Lösung entfernt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten Bariumthiosulfat in grossen Tafeln aus. Durch Eindampfen der Flüssigkeit wurden weitere Mengen desselben Salzes erhalten.

0,1511 gr lufttrocknes Salz gaben nach der Oxydation 0,1311 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0771 gr Ba.

Berechnet auf $BaS_2O_3 + H_2O$:		Gefunden p. c.:
	p. c.	
Ba = 137	51,31 Ba	51,02% Ba.

Auch beim Eindampfen der sauren Kupfersalzlösung auf dem Wasserbade tritt partielle Abscheidung von Schwefelkupfer ein. Das concentrirte Filtrat erstarrte über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mit Alkohol aufgenommen und durch Aether das Salz in kleinen hellblauen Kryställchen niedergeschlagen,

welche sich im Vacuum rasch gelb färbten. Diese Substanz ist nach der Analyse nicht mehr reines saures tetrathionsaures Kupfer. Die Zahlen stimmten annähernd mit denen des sauren trithionsauren Kupfers überein.

Bemerkenswerth ist, dass saures tetrathionsaures Kupfer gegen Alkohol noch viel empfindlicher ist, wie gegen Wasser. Während die wässerige Lösung über Schwefelsäure ohne Veränderung concentrirt werden kann, zersetzt sich die alkoholische schon in der Kälte nach wenig Augenblicken unter Abscheidung eines dichten Niederschlages von Schwefelkupfer.